第30卷 第4期 2016年4月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 30 No. 4 April 2016

中铬铁素体不锈钢18CrNb高温氧化行为*

李 鑫[1,2] 刘后龙[1] 毕洪运[2] 陈礼清[1]

1. 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室 沈阳 110819
2. 宝钢集团汽车用钢开发与应用技术国家重点实验室 上海 201900

摘 要 对中铬铁素体不锈钢18CrNb在700−1000℃间不同温度下开展了连续氧化实验, 绘制了该钢种的氧化动力学曲线, 并利用XRD、SEM和EDS等方法对氧化皮结构进行了分析和表征。结果表明, 18CrNb铁素体不锈钢在900℃以下可形成连续致密的富Cr氧化皮, 使其具备优良的抗氧化性能。当温度提高至950℃以上时, 氧化膜表面的组成由富Cr的氧化物向富Cr的铬锰氧化物、富Mn的锰铬氧化物、铁的氧化物和纯铁的氧化物转变; 内层氧化物由富Cr氧化物向富Fe的Fe/Cr氧化层转变, 这种转变使氧化皮疏松, 从而导致异常氧化, 表明该钢不适合在950℃以上使用。

关键词 金属材料, 18CrNb, 铁素体不锈钢, 抗氧化性能, 异常氧化

分类号 TG142 文章编号 1005-3093(2016)04-0263-06

Oxidation Behavior of 18CrNb Ferritic Stainless Steel at Elevated Temperatures

LI Xin[1,2] LIU Houlong[1] BI Hongyun[2] CHEN Liqing[1] **

1. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China

2. State Key Laboratory of Development and Application Technology of Automotive Steels, Baosteel Group, Shanghai 201900, China

*Supported by the Research Fund from Science and Technology Commission of Shanghai Municipality No. 15XD1520100.

Manuscript received December 3, 2015; in revised form January 8, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024) 83681819, E-mail: lqchen@mail.neu.edu.cn

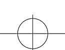
ABSTRACT 18CrNb is a kind of ferritic stainless steel and widely used as parts at the hot end of automobile exhaust system due to its good formability, high temperature strength and oxidation resistance. In this paper, the oxidation of 18CrNb steel in a temperature ranging from 700℃ to 1000℃ was studied through continuous oxidation behavior test. The oxide scale was then characterized by XRD, SEM and EDS, while the oxidation dynamic curve of this steel was plotted based on the weight-gain data after oxidation. The results indicate that 18CrNb steel has excellent oxidation resistance at temperatures lower than 900℃ due to the formation of continuous and dense Cr-rich oxide scale. When the temperature rises up to 950℃, the oxide scale turn to be complex, of which the outer portion composed of Cr-rich Cr-Mn oxide, Mn-rich Mn-Cr oxide, Fe oxide and pure iron oxide; the inner portion composed of Fe-rich Fe/Cr oxide; thereby the scale became loose leading to breakaway oxidation. According to the results of this work, 18CrNb is not suitable for application at temperatures above 950℃.

KEY WORDS metallic materials, 18CrNb, ferritic stainless steel, oxidation resistance, breakaway oxidation

传统奥氏体不锈钢, 如AISI 304和AISI 316L等, 曾被广泛应用于汽车排气系统高温端排气管的制造中。铁素体不锈钢不含镍, 从而降低了合金成本, 同时还具有较低的热膨胀系数、良好的耐高温氧化性能和抗高温热疲劳性能等优点[1-3], 可大量替代奥氏体不锈钢, 已广泛应用于能源、汽车等工业领域。

作为一种中铬铁素体不锈钢, 18CrNb铁素体不锈钢具有良好的抗氧化性能和较佳的高温强度。其中, Nb不仅作为稳定化元素提高材料的耐晶间腐蚀性能, 更重要的是通过析出强化和固溶强化共同提高材料的高温强度和抗高温蠕变性能[4,5]。有研究[6,7]表

* 上海市科委科研基金15XD1520100资助项目。
2015年12月3日收到初稿; 2016年1月8日收到修改稿。
本文联系人: 陈礼清, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.694



明, Nb的添加对抗氧化性能也有一定的促进作用, 这样设计的合金体系具备非常好的高温强度以及抗氧化性能, 目前已成为耐热不锈钢的首选材料。因而, 对其在各种使用环境下抗氧化性能的研究成为国内外学者关注的焦点[8, 9]。

有关18CrNb铁素体不锈钢高温抗氧化性能的评价和研究目前主要集中在850℃以下的使用环境, 很少涉及900℃以上的温度范围。Badin等[10]就18CrNb和316L不锈钢在1100℃下的短期抗氧化性能开展了对比研究, 结果表明: 在20 min以内连续氧化测试过程中, 18CrNb不锈钢的氧化层很薄且致密, 而316L不锈钢则明显表现出异常氧化特征。然而, 在实际使用过程中, 尤其是在汽车排气系统领域, 其高温端零部件长时间暴露于高温环境中, 其氧化行为及机理有别于短时氧化行为, 目前鲜有这方面的研究报道, 尤其缺乏针对该钢种在900℃以上的抗氧化性能的研究。本文采用恒温氧化试验, 研究18CrNb铁素体不锈钢在700−1000℃长时间下的氧化行为, 并对氧化皮结构及形成机理进行分析。

1 实验方法

实验材料为1.5 mm厚18CrNb铁素体不锈钢商业成品板, 其化学成分见表1, 高温氧化实验试样系采用线切割法截取的25 mm×20 mm矩形样。首先, 用水磨砂纸将试样表面研磨至1200#, 用乙醇超声波清洗后烘干; 再利用千分尺测量试样尺寸并计算其表面积; 为了避免实验过程中由于氧化皮剥落对氧化增重的影响, 本实验测量氧化前和氧化后的质量数据均为坩埚和试样的总质量。在高温氧化实验前, 需将坩埚在1100℃下焙烧20 h去除水分以保证高温氧化过程中其自重无变化。

将试样置于恒重的氧化铝坩埚内, 再连同坩埚一起放入高温电阻加热炉中。为研究不同连续氧化温度对测试钢种的高温氧化行为的影响, 温度分别定为700℃、800℃、900℃、950℃和1000℃。在700℃、800℃、900℃时的最长氧化时间为300 h, 在实验的前20 h内取样间隔为3−5 h, 氧化进行20 h以后取样间隔为20 h。而在950℃和1000℃时的最长氧化时间均为100 h。当加热炉加热到目标温度后, 取样间隔为5 h, 置于干燥皿中冷却至室温, 将试样连同坩埚一起测量重量变化, 称重在精度为10 μg的METTLER TOLEDO XS205型电子天平上测量, 并绘制其氧化动力学曲线。

在PANalytical X'pert PRO MPD型X射线衍射仪(XRD)上分析氧化膜的组成, CoK_α, λ= 0.179 nm, 2θ=20°−110°, 步长为0.02°。采用Quanta 400扫描电镜(SEM)观察氧化膜表面形貌, 电压为20 kV, 氧化膜化学成分采用扫描电镜自带的能谱仪分析。

2 结果和讨论

2.1 氧化动力学

图1是18CrNb铁素体不锈钢在温度为700℃−1000℃的空气中连续氧化动力学曲线。由图可见, 18CrNb铁素体不锈钢的氧化增重随着温度的升高而增加, 氧化动力学曲线基本符合抛物线规律。在温度为700−950℃范围内, 该钢没有发生快速氧化的现象; 但是在1000℃时, 18CrNb铁素体不锈钢快速氧化, 在前15 h的氧化过程中氧化呈直线规律, 后85 h呈近抛物线规律; 连续氧化100 h后, 其氧化增重达到了23.08 mg·cm^{-2}, 是950℃下氧化增重1.358 mg·cm^{-2}的近17倍。由此可见, 18CrNb铁素体不锈钢在950℃及其以下温度具有良好的抗氧化性能, 在1000℃时会发生快速氧化, 氧化增重明显。

当金属材料的高温氧化动力学符合抛物线型规律时, 其动力学可用$\Delta m^n= k_p t$及$k_p = k_0\exp(-Q/RT)$表示[11, 12]。该式中, Δm为单位面积氧化增重(mg·cm^{-2}), n为氧化指数, t为氧化时间(h), k_p为氧化速率常数, k_0为常数, Q为氧化激活能(kJ·mol^{-1}), T为氧化温度(K), R为气体常数, 即8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}。利用该式对氧化动力学符合抛物线规律的700−1000℃温度区间的实验结果进行回归分析, 可求出不同温度下的n, k_p及Q, 结果见表2。可以看出, 18CrNb不锈钢在950℃及以下温度k_p值都很小, 而在1000℃ k_p为5.3·10^{-10} g^2·cm^{-4}·s^{-1}; 对于氧化激活能Q而言, 18CrNb不锈钢在950℃以下温度Q值均保持在均值238 kJ·mol^{-1}, 而在1000℃时Q值下降到200 kJ·mol^{-1}, 同时也加速了氧化。

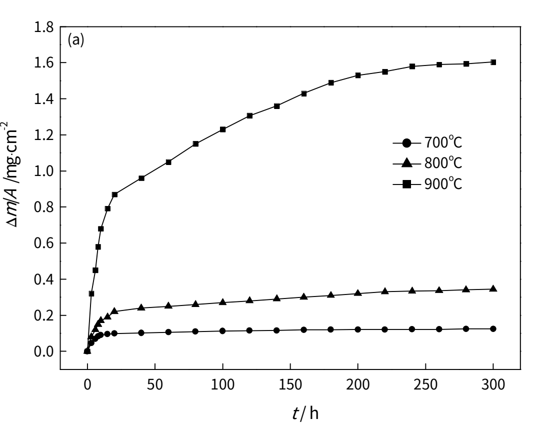
2.2 氧化膜组成及形貌分析

图2是18CrNb不锈钢在700℃−950℃不同温度下连续氧化100和300 h后表面氧化产物组成的XRD谱。18CrNb不锈钢在700℃下连续氧化300 h后表面几乎无氧化膜产生; 在800℃和900℃下连续

表1 18CrNb钢的化学成分

Table 1 Chemical Composition of 18CrNb ferritic stainless steel (%, mass fraction)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Ti	N	Fe
0.009	0.47	0.27	0.025	0.002	17.81	0.463	0.17	0.0085	Bal.



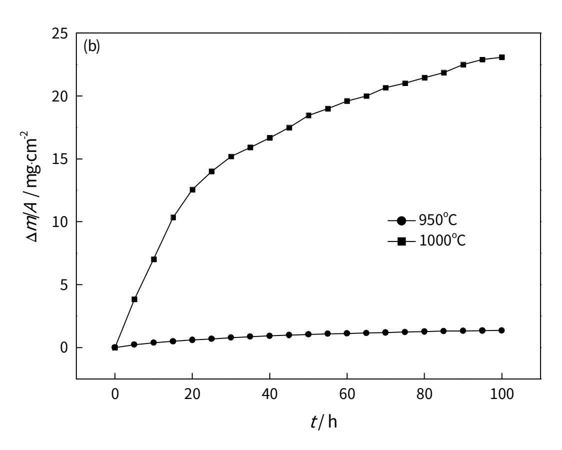


图1 18CrNb铁素体不锈钢在不同温度下氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetic curves of ferritic stainless steel 18CrNb oxidized at different temperatures, (a) 700–900℃, (b) 950–1000℃

表2 试验用钢在700–1000℃的k_p值、n值和氧化激活能Q值

Table 2 Values of k_p, n, and Q of stainless steel 18CrNb at different temperatures

T/℃	k_p/ g²·cm⁻⁴·s⁻¹	n	Q / (kJ/mol)
700	1.4×10^{-14}	2.25	237
800	1.1×10^{-13}	2.18	242
900	2.4×10^{-12}	2.24	235
950	5.1×10^{-12}	2.19	237
1000	5.3×10^{-10}	2.27	200

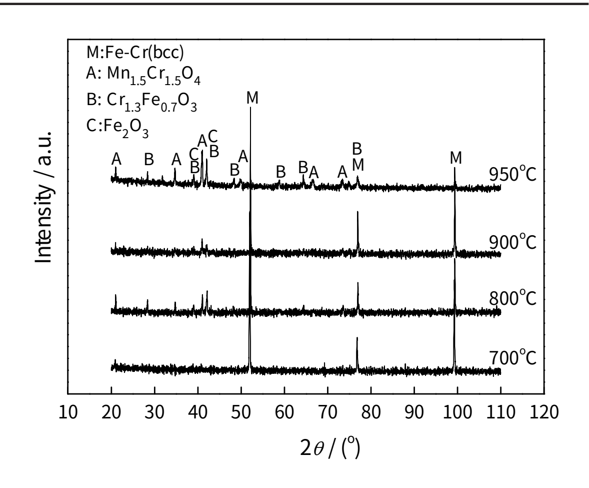


图2　18CrNb不锈钢在不同温度下表面氧化皮结构的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of oxidation products on the stainless steel 18CrNb oxidized at different temperatures

氧化300 h后表面氧化膜主要为锰铬的氧化物和富铬的氧化物, 其主要成分为$Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$和$Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$; 而18CrNb不锈钢在950℃下连续氧化100 h后, 表面氧化膜除含锰铬的氧化物$Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$和富铬的氧化物$Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$外, 还有Fe_2O_3氧化物生成。也就是说, 18CrNb不锈钢在700℃–900℃下连续氧化后表面氧化膜都有一定的保护作用, 氧化速率较低; 而在950℃及以上温度连续氧化时, 氧化膜表面会有大量Fe的氧化物生成, 氧化开始加重, 1000℃下连续氧化100 h后试样已经出现严重的异常氧化(分离氧化), 表面形成瘤状氧化物, 并伴随氧化皮脱落(未进行XRD分析)。从已有分析结果[1]可以看出, 只有形成富Cr的氧化膜, 才具有比较好的保护性, 从而阻止氧化的进一步进行; 随着连续氧化温度的升高, 18CrNb不锈钢的氧化加剧。

图3为18CrNb在连续氧化温度为700℃、800℃和900℃时的氧化皮截面及表面形貌。可以看出, 在900℃以下, 18CrNb不锈钢的氧化皮生长极其缓慢, 在700℃氧化300 h后几乎观察不到氧化皮; 而随着氧化温度的升高, 氧化皮厚度有所增加。从图中还可以看出, 在800℃连续氧化300 h后氧化膜的厚度很薄, 约为2 μm, 在900℃连续氧化300 h后氧化膜的厚度增至8 μm。能谱分析表明, 18CrNb不锈钢在800℃和900℃连续氧化300 h后氧化膜的组成是类似的, 即外层为富铬锰的氧化物, 而内层为富铬的氧化物, 这与Grolig[13]的研究中所观察的现象一致。从试样表面形貌也可看出, 3组试样均未出现剥落情况, 且氧化温度越低, 氧化膜就越细小致密。当氧化温度达900℃时, 在试样表面能够观察到一些尺寸相对较大的突起或瘤状氧化物, 能谱分析显示其组成为富Cr的铬锰氧化物。有研究结果表明[9], 18CrNb不锈钢在氧化的最初期就会形成Mn-Cr尖晶石, 且会随着氧化温度的提升而聚集长大, 这种聚集会降低氧化皮对基体的保护效应, 从而使抗氧化性能恶化。

图4a和b分别为18CrNb不锈钢在950℃连续氧化100 h后的氧化膜截面形貌。显然, 不锈钢表面已不能形成具有一定保护性的富铬氧化膜, 而是形成一定厚度的铁的氧化物, 氧化物外层是纯Fe的氧化

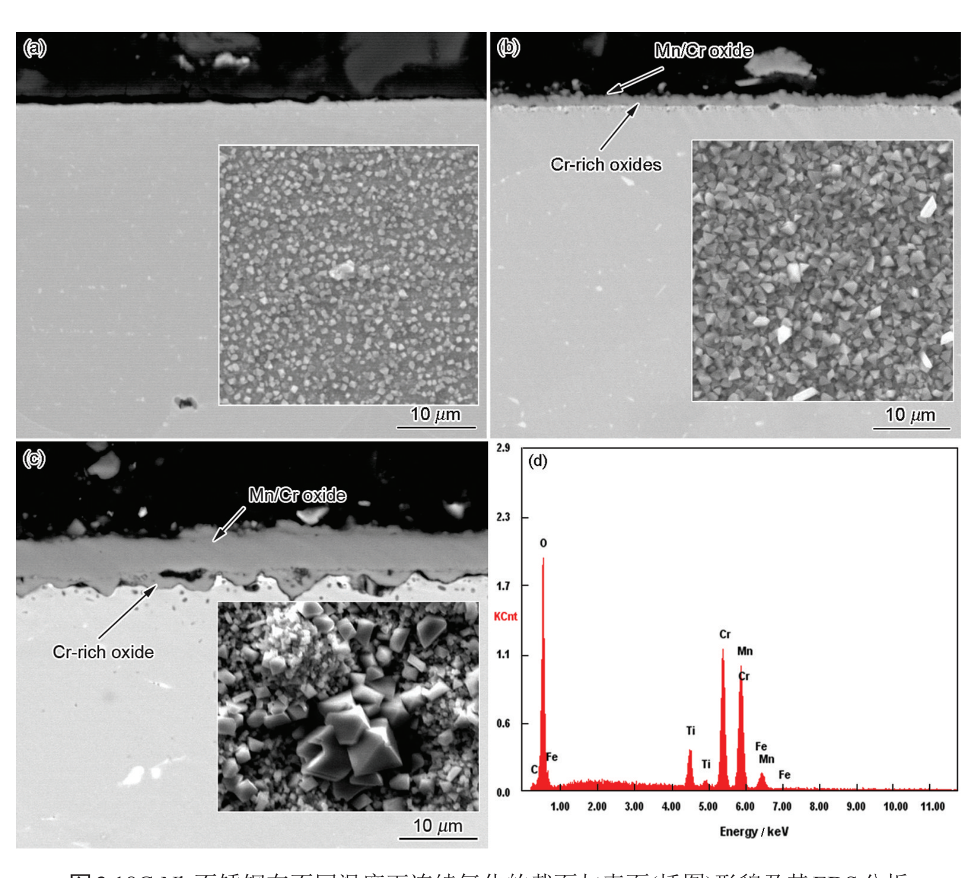


图3 18CrNb不锈钢在不同温度下连续氧化的截面与表面(插图)形貌及其EDS分析

Fig.3 SEM images of the cross section and surface (inset) of oxide layers in 18CrNb stainless steel oxidized at 700℃ (a), 800℃ (b), 900℃ (c) and EDS analysis of nodular oxide in Fig.3c (inset) (d)

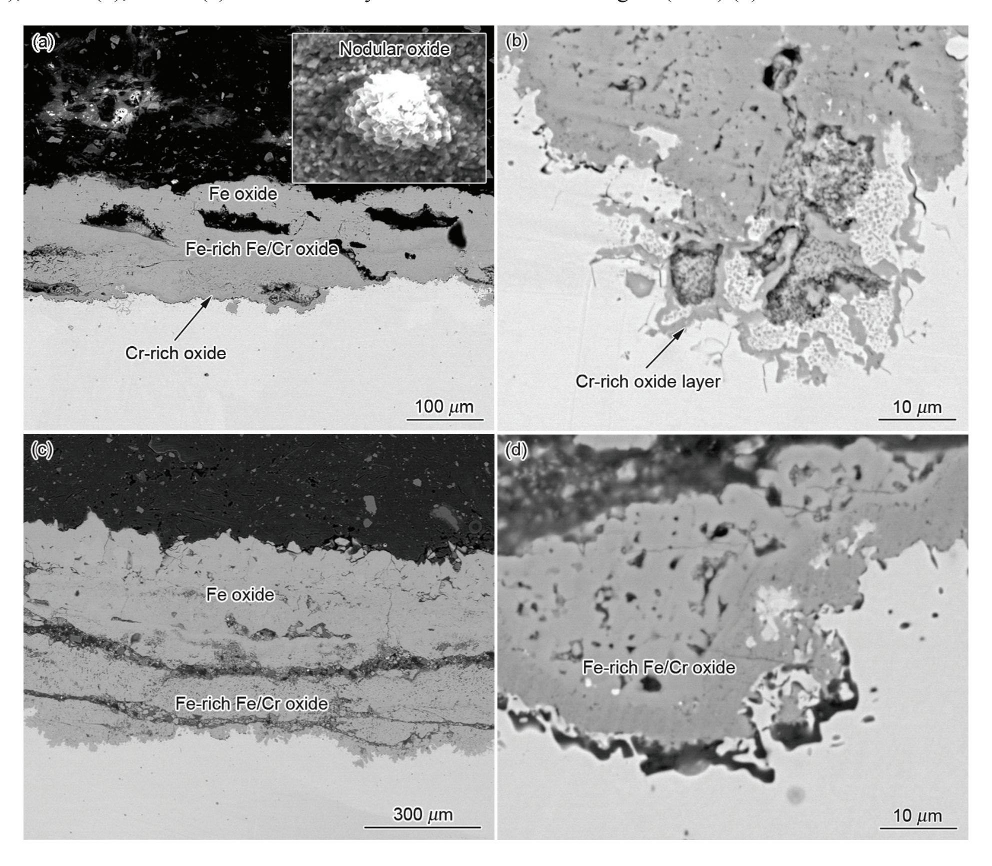


图4 18CrNb不锈钢在950℃和1000℃下连续氧化100 h的氧化皮截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of the oxide layers in 18CrNb oxidized at different temperatures (a, b) 950℃, cross-section and oxide nearby the substrate; (c, d) 1000℃, cross-section and oxide nearby the substrate

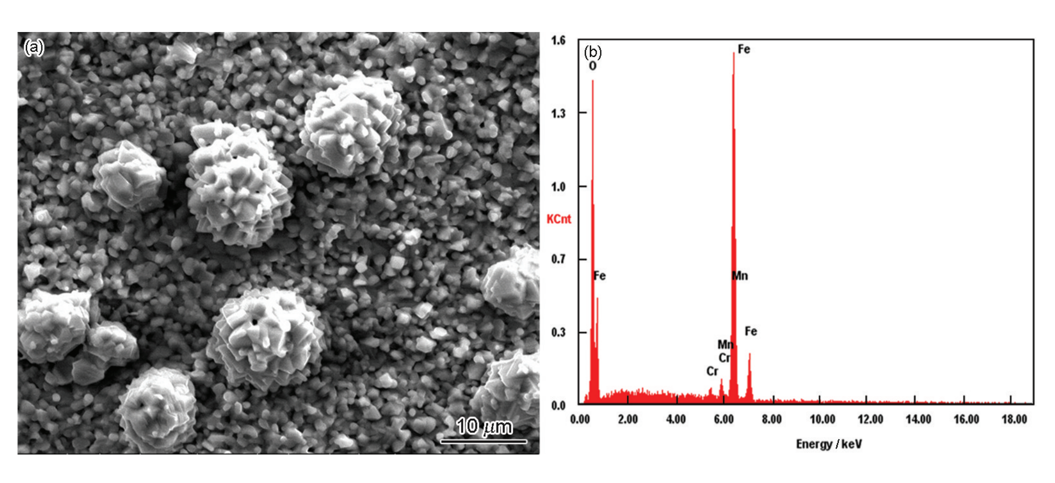


图5 18CrNb铁素体不锈钢在1000℃氧化100 h后表面瘤状氧化物及其能谱分析

Fig.5 SEM image (a) and EDS analysis (b) of the tuberculate oxide in 18CrNb stainless steel oxidized at 1000℃ for 100 h

物, 其下是一层富铁的铁铬混合氧化层, 沿不锈钢基体是以铬为主的内氧化区。图4c和d为18CrNb不锈钢在1000℃连续氧化100 h后的氧化膜截面形貌, 很显然, 不锈钢表面已形成很厚的铁的氧化物, 氧化物的外层是纯Fe的氧化物, 其下是富铁的铁铬混合氧化层。与950℃下连续氧化的试样不同之处是, 沿不锈钢基体处以铬为主的内氧化区完全消失, 只能观察到富Fe的Fe/Cr氧化物。对于不锈钢, 由于选择性氧化效应, Cr的优先氧化可形成连续致密的富Cr氧化层, 从而阻止O离子的扩散, 阻止氧化进一步进行。然而, 本实验结果表明, 当氧化温度很高时, 18CrNb表面已无法形成致密的具有保护性的富Cr氧化皮, 而富Fe的氧化层相对比较疏松, Fe、O、Cr和Mn元素的离子扩散通道畅通, 从而使氧化皮在1000℃的氧化条件下不具备保护能力。氧化增重曲线也体现出了这一趋势, 在该温度下连续氧化100 h后氧化增重达到了23.08 mg/cm^2, 是950℃下氧化增重的近17倍。图5为在该试样表面上观察到的瘤状氧化物, 能谱分析表明其为Fe的氧化物, Cr的含量极低, 这种瘤状氧化物的产生表明在1000℃下已经开始发生异常氧化。

综上所述, 随着连续氧化温度的升高, 氧化膜的厚度增加, 且在氧化初期的氧化速率显著提高。在长时间连续氧化后, 随着温度的升高, 氧化膜表面的组成由富Cr的氧化物向富铬的铬锰氧化物、富锰的锰铬氧化物、铁的氧化物和纯铁的氧化物转变; 内层氧化物由富Cr的氧化物向富铁的Fe/Cr氧化层转变, 这种转变会破坏氧化皮的致密性, 导致氧化进一步进行。结合氧化动力学分析可以得知, 18CrNb不锈钢在900℃以下具备非常优异的抗氧化性能, 在950℃时具备一定的抗氧化性能, 但是已经出现了瘤状氧化物, 见图4(a), 这说明在该条件下如果氧化时间足够长, 依旧具备发生异常氧化的风险。当氧化温度提高至1000℃时, 18CrNb抗氧化性能显著恶化。

3 结　论

1. 18CrNb铁素体不锈钢在900℃以下具备优良的抗氧化性能, 当环境温度达到950℃时氧化增重明显, 且有瘤状氧化物产生; 在1000℃下抗氧化性能显著恶化。

2. 在700−1000℃范围内, 随着温度的升高, 氧化膜表面组成由富Cr的氧化物向富Cr的铬锰氧化物、富Mn的锰铬氧化物、铁的氧化物和纯铁的氧化物转变; 内层氧化物由富Cr的氧化物向富Fe的Fe/Cr氧化层转变, 这种转变使氧化皮疏松, 导致抗氧化性能降低。

3. 18CrNb铁素体不锈钢不适合应用于950℃以上的高温氧化环境。

参 考 文 献

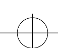
1　X. Li, J. Shu, L. Q Chen, H. Y. Bi, Effect of cerium on high-temperature oxidation resistance of 00Cr17NbTi ferritic stainless steel, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), **27**(3), 501(2014)

2　T. L. Liu, L. J. Chen, H. Y. Bi, X. Che, Effect of Mo on high-temperature fatigue behavior of 15CrNbTi ferritic stainless steel, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), **27**(3), 452(2014)

3　Y. Inoue, M. Kikuchi, Present and future trends of stainless steel for automotive exhaust system, Nippon Steel Technical Report, (88), 62 (2003)

4　Y. T. Chiu, C. K. Lin, Effects of Nb and W additions on high-temperature creep properties of ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect, Journal of Power Sources, **198**(1), 149(2012)

5　N. Fujita, K. Ohmura, A. Yamamoto, Changes of microstructures and high temperature properties during high temperature service of Niobium added ferritic stainless steels, Materials Science and Engineering A, **351**(1-2), 272 (2003)



6 H. S. Seo, D. W. Yun, K. Y. Kim, Oxidation behavior of ferritic stainless steel containing Nb, Nb-Si and Nb-Ti for SOFC interconnect, International Journal of Hydrogen Energy, **38**(5), 2432(2013)

7 H. Ali-löytty, P. Jussila, M. Valden, Optimization of the electrical properties of Ti-Nb stabilized ferritic stainless steel SOFC interconnect alloy upon high-temperature oxidation: the role of excess Nb on the interfacial oxidation at the oxide-metal interface, International Journal of Hydrogen Energy, **38**(2), 1039(2013)

8 J. Rufner, P. Gannon, P. White, M. Deibert, S. Teintze, R. Smith, H. Chen, Oxidation behavior of stainless steel 430 and 441 at 800℃ in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures, International Journal of Hydrogen Energy, **33**(4), 1392(2008)

9 Z. Y. Chen, L. J. Wang, F. S. Li, K. C. Chou, Z. H. Sun, The effects of temperature and oxygen pressure on the initial oxidation of stainless 441, International Journal of Hydrogen Energy, **39**(19), 10303 (2014)

10 V. Badin, E. Diamanti, P. Forêt, E. Darque-Ceretti, Water vapor oxidation of ferritic 441 and austenitic 316L stainless steel at 1000℃ for short duration, Procedia Materials Science, **9**, 48(2015)

11 Yulai Xu, Xin Zhang, Lijun Fand, Jun Li, Xiaojiang Yu, Xueshan Xiao, Laizhu Jiang, Improved oxidation resistance of 15 wt.% Cr ferritic stainless steels containing 0.08-2.45 wt.% Al at 1000℃ in air, Corrosion Science, **100**, 311(2015)

12 C. H. Xu, W. Gao, H. Gong, Oxidation behaviour of FeAl intermetallics.The effects of Y and/or Zr on isothermal oxidation kinetics, Intermetallics, **8**, 769(2000)

13 J. G. Grolig, J. Froitzheim, J.-E. Svensson, Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Oxidation performance and chromium evaporation, Journal of Power Sources, **248**, 1007(2014)

